

A12

1/3,AB/1 (Item 1 from file: 351)
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002262862

WPI Acc No: 1979-62065B/ 197934

**Porous PTFE with good mechanical strength and dimensional stability -
produced by drawing to form pores, impregnating with organic solvent,
evaporating the solvent, and heating**

Patent Assignee: NITTO ELECTRIC IND CO (NITL)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 54086573	A	19790710				197934 B

Priority Applications (No Type Date): JP 77155950 A 19771223

Abstract (Basic): JP 54086573 A

PTFE porous material is produced by drawing unbaked PTFE moulding monoaxially or polyaxially in drawing ratios of >10% in each direction and thereby forming numerous fine pores on the moulding, standing the drawn prod. in contact with organic solvents so as to penetrate organic solvents into the fine pores; evaporating and removing the organic solvents penetrated into the pores while the moulding is kept in the state permitting opt. contraction thereof into the original shape, and then controlling the dia. of the pores, fixing at least the length in the drawing direction of the drawn moulding and heating it at >250 degrees C and below the m.pt. of PTFE.

The porous prod. has excellent mechanical strength and dimensional stability. Pref. the pores of the drawn moulding have a dia. of 0.01-50 mu. The organic solvents include, e.g. toluene, ethanol, MEK, methyl ether, methyl acetate. Pref. the organic solvents are evapd. at 20-100 degrees C.

⑫公開特許公報 (A)

昭54—86573

⑪Int. Cl.² 識別記号 ⑬日本分類 庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)7月10日
B 29 D 27/00 // 25(5) K 4 2114—4F
B 29 D 7/24 25(5) H 0 7327—4F 発明の数 1
C 08 J 9/00 7365—4F 審査請求 有

(全 5 頁)

⑮ポリテトラフルオロエチレン多孔体の製造法

日東電気工業株式会社内

⑯特 願 昭52—155950

⑰発 明 者 森山康弘

⑱出 願 昭52(1977)12月23日

茨木市下穂積1丁目1番2号

⑲発 明 者 川上寛二

日東電気工業株式会社内

茨木市下穂積1丁目1番2号

⑳出 願 人 日東電気工業株式会社

茨木市下穂積1丁目1番2号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリテトラフルオロエチレン多孔体の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 未焼成ポリテトラフルオロエチレン成形体を1軸方向または多軸方向に、各方向の延伸率が約10%以上になるように延伸し、無数の微孔を形成せしめた延伸体を得、次いで該延伸体を有機溶剤に接触せしめ、該延伸体に形成された微孔中に前記有機溶剤を浸透せしめた後、該延伸体を元の成形体への回復方向に収縮し得る状態に保ちながら微孔中に浸透した有機溶剤を蒸発除去することにより、微孔の孔径を調整した後、更に該延伸体の少なくとも延伸方向の長さを規制して熱処理し多孔体を得ることを特徴とするポリテトラフルオロエチレン多孔体の製造法。

(2) 熱処理を約250℃以上で且つポリテトラフルオロエチレンの融点以下の温度で行なう特許請求の範囲第1項記載のポリテトラフルオロエチレン多孔体の製造法。

(3) 熱処理をポリテトラフルオロエチレンの融点以上の温度で行なう特許請求の範囲第1項記載のポリテトラフルオロエチレン多孔体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEと称す)多孔体の製造法に関するものである。

PTFEは耐熱性、耐薬品性、機械的特性、電気絶縁性等の種々の特性に優れ工業的に重要な材料であり、その多孔体は腐食性の強い物質または高温物質用のフィルター、電池用隔膜、六フッ化ウラン等の同位元素の分離用隔膜等に広く用いられている。

一般に熱可塑性樹脂製の多孔体は、主成分たる樹脂に発泡剤を添加混合した後、これを溶融し発泡剤を発泡させる方法により製造されている。しかしながら、PTFEは溶融粘度が高く融点以上に加熱しても流動性を殆んど示さず、発泡剤の発泡効果を充分に発揮させることができないために、この方法でPTFE製の多孔体を得るのは實際上

極めて困難である。

そこでP T F E製の多孔体は、溶出可能な有機微粉末或いは無機微粉末をP T F E粉末に混入し、これを所定形状に成形した後に前記微粉末を溶出させる方法により製造している。しかしながら、この溶出法においては多孔化するために混入した有機微粉末或いは無機微粉末の完全な溶出が困難で微粉末が残存し易く、得られた多孔体の機械的特性、電気絶縁性も残存微粉末の影響でP T F E本来のそれよりも低下したのとなってしまう欠点があった。

上記溶出法の欠点を解決する方法として、P T F Eとナフサのような液状潤滑剤の混和物を圧延、押出等によって所定形状に成形した後、延伸する方法が提案されているが、この方法によって得られる多孔体は、そのままでは孔径のパラッキが大きく孔径の調整が困難であるといった問題点があり、今だ満足すべきものでないのが実状である。

本発明者達は、かような現状に鑑み上記延伸法の有する問題点を解決すべく鋭意研究の結果、延

伸によって無数の微孔を形成せしめたP T F E延伸体を有機溶剤と接触せしめ微孔中に有機溶剤を浸透させ、次いでP T F E延伸体を元の成形体への回復方向に収縮自在な状態に保ちながら有機溶剤を蒸発除去することにより、孔径のパラッキを最小にし得、しかも沸点の異なる有機溶剤を適宜使用することによって微孔の孔径を自在に調整し得ることおよび微孔の孔径を調整した後、更に熱処理することにより機械的強度と寸法安定性の優れたP T F E多孔体を得られることを見出し本発明を完成するに至ったものである。

即ち、本発明に係るP T F E多孔体の製造法は、未焼成P T F E成形体を1軸方向または多軸方向に、各方向の延伸率が約10%以上になるように延伸し、無数の微孔を形成せしめた延伸体を得、次いで該延伸体を有機溶剤に接触せしめ、該延伸体に形成された微孔中に前記有機溶剤を浸透せしめた後、該延伸体を元の成形体への回復方向に収縮し得る状態に保ちながら微孔中に浸透した有機溶剤を蒸発除去することにより、微孔の孔径を調

整した後、更に該延伸体の少なくとも延伸方向の長さを規制して熱処理し多孔体を得ることを特徴とするものである。

本発明においては、先ず圧延、押出、切削等の所定の成形手段によってロッド、チューブ或いはフィルム等の所望の形状に成形された未焼成P T F E成形体が、少なくとも1軸方向に延伸され、無数の微孔が形成せしめられ延伸体とされる。

この際の延伸率(多軸延伸の場合は各方向の延伸率)は、約10%以上である。延伸率が前記の値よりも小さな場合には、得られる延伸体における微孔の孔径のパラッキがもともと極めて小さく本発明を適用する技術的意義が殆んど認められない。この延伸率の上限(多軸延伸の場合は各方向の延伸率の上限)は、得ようとするP T F E多孔体の孔径、孔径調整時の条件例えば使用する有機溶剤の種類、有機溶剤の蒸発除去温度等に応じて設定することができるが、通常約900%程度である。かようにして得られる延伸体の微孔の孔径は、通常約0.01~50ミクロン程度のものが好

適である。

なお、上記未焼成P T F E成形体を得るに際し、種々の添加剤、例えば着色のための顔料、圧縮に対する強度の向上、耐摩耗性の改良、低温流れの防止等のためにカーボンブラック、グラファイト、シリカ粉、アスベスト粉、金属粉、金属鹽化物粉、金属硫化物粉等を混和しておくことができる。

上記工程によって得られる延伸体は、その後、浸漬、吹き付け、塗布等により有機溶剤と接触され、微孔中に有機溶剤が浸透せしめられる。この有機溶剤は、延伸体の表面を濡らすことができ、その微孔中に浸透し得るもので、具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メチルエーテル、エチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、トリクレン等が挙げられる。

本発明においては、次いで延伸体が元の未焼成P T F E成形体への回復方向に収縮し得る状態に

保たれ、その微孔中に浸透せしめられた有機溶剤が蒸発除去される。この有機溶剤の蒸発除去は、有機溶剤の蒸発温度乃至P T F Eの融点以下の温度で行なわれるが、就中約20～100℃程度で行なうのが、微孔の孔径調整作業がとりわけ容易にでき、しかも有機溶剤の蒸発速度も比較的早いので好ましい。

この工程において、延伸体は元の未焼成P T F E成形体への回復方向へ収縮し、微孔の孔径の縮小現象を生じ、且つこの微孔の縮小の程度が有機溶剤の沸点によって規定されるので、この現象を利用することにより微孔の孔径を自在に調整し得る。

即ち、延伸体の微孔中に浸透せしめられた有機溶剤の沸点が高い程、有機溶剤の蒸発除去時における回復方向への収縮率が大きく、従つて微孔の孔径の縮小率が大きいものである。

本発明においては、上記のようにして微孔の孔径が調整された延伸体が更に熱処理され、前記有機溶剤の蒸発除去工程を経た延伸体に残存してい

る延伸状態が固定される。この熱処理は延伸体の少なくとも延伸方向の長さを規制し、該方向の長さが変化しないような状態で行なう。この熱処理を延伸体の延伸方向の長さを規制せずに行なつた場合には、熱の影響により微孔の孔径が変化してしまい所定の孔径および気孔率を有する多孔体を得られないので好ましくない。なお、該熱処理時に延伸体の延伸方向以外の方向の長さを更に規制すればより好ましい結果が得られる。

延伸体の延伸方向の長さを規制する手段としては、例えば延伸体の延伸方向の両端をチャック、クリップ等で把握し、その間隔を保つて加熱する方法或いは互にほぼ等速で回転する繰り出しロールと巻き取りロールの間で延伸体を加熱する方法等が挙げられる。

上記熱処理はP T F E多孔体の使用される温度以上で行なえばよいが、就中約250℃以上で行なえば比較的短時間で熱処理を終了させることができるので好ましい。また、該熱処理をP T F Eの融点以下の温度で行なえば未焼成のP T F E多

孔体を得られ、P T F Eの融点以上で行なえば機械的強度の特に大きな焼成されたP T F E多孔体を得られる。

この熱処理に要する時間は、延伸体の形状、大きさ、熱処理温度等によって変えることができるが、熱処理効果を充分に与えると共に、熱による気孔率の減少および微孔の孔径変化を最小限にするために温度をP T F Eの融点以下に設定した場合には約5～30分、P T F Eの融点以上に設定した場合には約3～10分とするのが最も好ましい。

本発明は上記のように構成されており、有機溶剤を適宜選択することによって微孔の孔径を自在に調整でき、その調整作業も有機溶剤に接触させた後蒸発除去させるだけで容易にでき、しかも該調整作業は幅広い温度領域において可能で、特に加熱しない状態においてもできる等の特徴を有する。また、微孔の孔径を調整した後、更に熱処理するようにしたので延伸状態を固定することができ、得られる多孔体は機械的強度、寸法安定性が

優れている等の利点もある。

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、これらはいずれも本発明を限定するものではない。

実施例1

P T F E粉末(ダイキン工業社製商品名ポリフロンF103)100重量部に対し液状潤滑剤ナフサ1号30重量部を均一に混合した混和物を圧力20MPaで圧縮予備成形し、これを直径10mmの丸棒状に押出成形し、更に圧延ロール間で圧延し厚さ0.15mmのフィルム状物とし、このフィルム状物を120℃で3分間加熱し液状潤滑剤を除去し孔径0.01～0.4ミクロンの微細気孔を無数に有する気孔率32%の未焼成のフィルム状成形体を得る。

次いで、このフィルム状成形体を温度150℃において長さ方向(上記押出成形時における押出方向)に延伸率が120%になるように1軸延伸し、厚さ0.14mm、気孔率70%、孔径0.2～6ミクロンのフィルム状延伸体を得る。

第 1 表

試料 番 号	有機溶 剤	低 伸 率		熱 収 縮					
		有 機 溶 剤 名	沸 点 (℃)	低 伸 方 向		温 度 (℃)	時 間 (分)	収 縮 方 向	
				長	幅			(%)	長
1	エチルエーテル	34.6	○	—	120	260	20	○	—
2	アセトン	56	○	—	120	260	20	○	—
3	酢酸メチル	56.3	○	—	120	260	20	○	—
4	メタノール	64.8	○	—	120	260	20	○	—
5	メチルエチルケトン	70.6	○	—	120	260	20	○	—
6	トリクレレン	80.9	○	—	120	260	20	○	—
7	トルエン	110.6	○	—	120	260	20	○	—
8	ローブノール	117	○	—	120	260	20	○	—
9	キシレン	140	○	—	120	260	20	○	—
10	酢酸メチル	56.3	○	—	120	260	20	○	○
11	酢酸メチル	56.3	—	○	80	260	20	—	○
12	酢酸メチル	56.3	○	○	各100	260	20	○	○
13	酢酸メチル	56.3	○	—	20	260	20	○	—
14	酢酸メチル	56.3	○	—	850	260	20	○	—
15	酢酸メチル	56.3	○	—	120	260	4	○	—
16	酢酸メチル	56.3	○	—	120	260	20	○	—
17	—	—	○	—	120	260	20	○	—
18	—	—	—	○	80	260	20	—	○
19	—	—	○	○	各100	260	20	○	○
20	酢酸メチル	56.3	○	—	5	260	20	○	—

更に、このフィルム状延伸体をエチルエーテル（沸点 34.6℃）中に 30 秒間浸漬し、微孔中にエチルエーテルを浸透せしめた後引上げ、次いで収縮自在な状態において 25℃の風を 30 分間吹き付けて、エチルエーテルを蒸発除去して微孔の孔径を調整する。

次に、この微孔の孔径を調整した延伸体の長さ方向の両端をクリップで把握し該方向の長さを規制して 26.0℃で 20 分間熱処理を行ないフィルム状多孔体（試料番号 1）を得た。

また、上記フィルム状成形体を用い下記第 1 表に示すような条件で作製し種々のフィルム状多孔体（試料番号 2～16）を得た。この際のフィルム状成形体の延伸温度、フィルム状多孔体の有機溶剤中への浸漬および該有機溶剤の蒸発除去は、いずれも上記と同条件で行なつた。なお、下記第 1 表中の試料番号 17～20 はいずれも比較例である。

上記第 1 表中の延伸方向の欄における「長」はフィルム状成形体の長さ方向を、「幅」は該成形体の幅方向を示し、熱処理の欄における「長」は微孔の孔径を調整した後のフィルム状延伸体の長さ方向を、「幅」は該延伸体の幅方向を各々示している。

次に、これらフィルム状多孔体の気孔率、孔径、引張り強度および熱収縮率を測定し第 2 表に示すような結果を得た。なお、熱収縮率は各フィルム状多孔体を 200℃の温度に 20 分間加熱して測定したもので、下記の式によつて算出した値である。

$$\text{熱収縮率}(\%) = \frac{\text{熱収縮前の寸法} - \text{熱収縮後の寸法}}{\text{熱収縮前の寸法}} \times 100$$

第 2 表

試料 番 号	気孔率 (%)	孔 径 (μ)	引張り強度 (kg/cm ²)		熱収縮率 (%)	
			長さ方向	幅方向	長さ方向	幅方向
1	67	0.1~1.3	1.56	0.05	2.1	0.2
2	64	0.1~1.2	1.54	0.05	1.8	0.2
3	62	0.09~1.1	1.41	0.05	1.5	0.2
4	52	0.09~0.9	1.34	0.05	0.8	0.2
5	49	0.09~0.9	1.21	0.05	0.5	0.2
6	46	0.07~0.8	1.26	0.05	0.5	0.2
7	39	0.05~0.7	1.23	0.05	0.3	0.2
8	36	0.04~0.6	1.40	0.05	0.3	0.2
9	34	0.02~0.5	1.32	0.05	0.15	0.2
10	63	0.1~0.7	1.46	0.05	1.5	0.2
11	23	0.03~0.5	1.43	0.05	0.2	0.2
12	68	0.1~1.3	1.40	0.05	2.2	2.1
13	45	0.07~0.8	1.27	0.05	0.3	0.2
14	73	0.1~1.4	1.63	0.05	6.5	0.2
15	61	0.06~1.2	2.24	2.25	0.3	0.15
16	64	0.1~1.3	1.38	0.05	2.2	0.15
17	68	0.1~1.3	1.11	0.04	1.57	0.3
18	36	0.1~1.4	0.92	0.04	0.5	0.3
19	64	0.1~1.3	1.02	0.04	1.25	1.13
20	31	0.01~0.4	1.15	0.04	0.5	0.2

実施例 2

P T F E 粉末と液状潤滑剤を実施例 1 と同様に配合し、圧力 20 kg/cm² で圧縮予備成形し、更に押出成形し内径 6 mm、肉厚 1 mm のチューブ状とし、次いで 120℃ で 5 分間加熱し、液状潤滑剤を除去し未焼成のチューブ状成形体を得る。

この未焼成のチューブ状成形体を温度 250℃ において長さ方向に延伸率が 200% になるように延伸し内径 5.8 mm、肉厚 0.95 mm、気孔率 77% 孔径 0.5 ~ 18.5 ミクロンのチューブ状延伸体とする。

次に、該チューブ状延伸体をアセトン、トリクレン、キシレン中に各々 60 秒間浸漬し、微孔中に各有機溶剤を浸透せしめ、更に、50℃ の風を 10 分間吹き付け、有機溶剤を蒸発除去し、微孔の孔径を調整する。

次いで、このチューブ状延伸体の長さ方向の長さを実施例 1 と同様にして規制し、300℃ および 350℃ の温度で各 8 分間熱処理し、下記第 3 表に示すような 6 本のチューブ状多孔体(試料番号

21 ~ 23) を得た。なお、第 3 表中の試料番号 27 および 28 は比較例であり、チューブ状延伸体を有機溶剤中に浸漬しなかつた他は、全て試料番号 21 ~ 26 と同様に作業して得たものである。

第 3 表

試料番号	有機溶剤	熱処理温度(℃)	気孔率(%)	孔 径(μ)	引張り強度(kg/mm ²)	熱収縮率(%)
21	アセトン	300	58	0.1~2.5	1.62	3.3
22	トリクレン	300	49	0.08~1.9	1.38	2.5
23	キシレン	300	36	0.06~1.3	1.32	1.2
24	アセトン	350	54	0.1~2.7	2.23	1.7
25	トリクレン	350	47	0.08~2.1	2.18	0.9
26	キシレン	350	33	0.06~1.5	2.16	0.6
27	—	300	70	0.2~14.3	1.08	16.5
28	—	350	68	0.2~17.6	2.23	5.6

なお、上記第 3 表中の引張り強度および熱収縮率は、いずれも多孔体の長さ方向のデータである。以上の実施例および比較例から明らかなように、

本発明の方法によれば使用する有機溶剤を変えることにより微孔の孔径ならびに気孔率を自在に調整でき、しかも得られる多孔体は微孔の孔径のパラッキが極めて少なく、寸法安定性も優れており、焼成品は機械的強度が特に大きなことが判る。

特許出願人

日東電気工業株式会社

代表者 土 方 三 郎